



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 30 981.7

**Anmeldetag:** 10. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Farbfotografisches Kopiermaterial

**IPC:** G 03 C 7/32

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. März 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely of the President of the German Patent and Trade Mark Office.

Joost

### **Farbfotografisches Kopiermaterial**

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Kopiermaterial mit einem neuartigen Blaugrünkuppler und einer chloridreichen Silberhalogenidemulsion.

5

Farbfotografische Kopiermaterialien sind insbesondere Materialien für Aufsichtsbilder oder Displays, die in aller Regel ein positives Bild aufweisen. Sie sind somit kein Aufnahmematerial wie farbfotografische Filme.

10

Farbfotografische Kopiermaterialien enthalten üblicherweise wenigstens eine rot-empfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht.

15

Farbfotografische Kopiermaterialien, wie z. B. Farb-Fotopapier, werden nicht nur, wie schon lange bekannt ist, mit analogen Kopiergeräten belichtet, sondern in zunehmendem Umfang auch mit digital arbeitenden scannenden Kopiergeräten.

20

Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Kopiergeräten, die auch als Fotobeleuchter oder Printer bezeichnet werden, ist die Belichtungszeit.

25

Bei analogen Geräten wird die Vorlage als Ganzes aufbelichtet und selbst bei Hochleistungsprintern dieses Typs ist die Belichtungszeit größer als 1 Millisekunde. Bis zu dieser Belichtungszeit ist das Schwarzschildverhalten der üblicherweise verwendeten Silberhalogenidemulsionen meist unkritisch.

30

Bei der scannenden Belichtung, häufig auch digitale Belichtung genannt, wird die Vorlage dagegen zunächst digitalisiert und dann pixelweise, Zeile für Zeile, mit gebündeltem Licht hoher Intensität, z. B. mit einem Laser, einer Kathodenstrahlröhre oder mit Leuchtdioden, auf das Kopiermaterial belichtet. Jedes Pixel wird dadurch

nur sehr kurz, häufig kürzer als eine Mikrosekunde, belichtet. Unter Pixel ist die kleinste Bildfläche auf dem Kopiermaterial zu verstehen, die von dem jeweiligen Belichtungsgerät aufgelöst werden kann.

5 Insbesondere bei hohen Dichten tritt dabei das Problem der Linienverwaschung auf. Dieses äußert sich bildmäßig durch eine unscharfe Abbildung von Kanten, z. B. von Schriftzügen, im Motiv und wird anschaulich z. B. als „Überstrahlung“, „Ausblutung“, „Saumbildung“, „Verschmierung“ oder „Unschärfe“ beschrieben. Dies limitiert den ausnutzbaren Dichteumfang des Fotopapiers. Fotomaterialien für  
10 die Belichtung mit scannenden Fotobelichtern dürfen daher nur eine geringe Linienverwaschung bei hoher Farbdichte aufweisen.

Besonders hohe Anforderungen stellen sich an ein Kopiermaterial, das sowohl für analog als auch für scannend arbeitende Kopiergeräte geeignet sein soll. Dafür ist es  
15 notwendig, dass das Material auch bei den sehr kurzen Pixel-Belichtungszeiten noch keinen Schwarzschildfehler, insbesondere keinen Gradations-Hochintensitäts-Reziprozitätsfehler aufweist, weil ansonsten keine Gradations-Abstimmung des Kopiermaterials auf das Vorlagematerial möglich wäre, die sowohl bei analoger wie bei scannender Belichtung zu befriedigenden Ergebnissen führt.

20 Aus EP 774 689 ist bekannt, dass zur Erzielung einer höheren Farbdichte bei der pixelweisen Belichtung mit gebündeltem Licht hoher Intensität und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel die Gradation der lichtempfindlichen Schichten des verwendeten Colornegativ-Papiers steil sein soll.

25 Eine gängige Methode zur Aufteilung der Gradation der lichtempfindlichen Schichten in Colornegativ-Papieren ist die Erhöhung von deren Silberhalogenid- bzw. Farbkupplermenge, was jedoch erhöhte Materialkosten und eine Verschlechterung der Verarbeitungsstabilität, insbesondere bei  
30 Farbentwicklungszeiten unter 45 sec, nach sich zieht. Außerdem ist ein solches Material wegen des hohen Kontrasts für Abzüge von Colornegativfilmen mit

Analogbelichtern nicht geeignet. Unter Verarbeitungsstabilität versteht man die Fluktuation der Sensitometrie je nach Verarbeitungsprozess und je nach Prozessschwankung innerhalb eines Betriebes.

5 Aus EP 350 046 und US 5 500 329 ist bekannt, dass die Gradation im Belichtungsbe-  
reich von Sekunden oder Millisekunden, was den Belichtungszeiten von analogen  
Belichtern entspricht, durch Dotierung der Silberhalogenide mit Metallionen aus der  
Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, insbesondere mit Iridium, erhöht  
werden kann.

10

Aus dem Vortrag von Masonobu Miyoshi, Konica Corporation Japan auf dem  
IS&T's Eleventh International Symposium on Photofinishing Technologies vom  
30.01.2000 bis 01.02.2000, Las Vegas, Nevada USA, S. 60 der Proceeding books, ist  
es bekannt, dass die Dotierung von Silberhalogenidkristallen mit  
15 Übergangsmetallkomplexen, z. B. mit Iridiumkomplexen, eine wirksame  
Gegenmaßnahme zur Verringerung des Gradations- und Empfindlichkeits-  
Hochintensitäts-Reziprozitätsfehlers (HIRF) ist.

20

Die Dotierung mit Iridium führt jedoch zu einer unbefriedigenden Latentbild-  
stabilität.

Es sind keine Kopiermaterialien bekannt, die sich gleichermaßen für Analog- und  
Scan-Belichtung eignen und deren Latentbildstabilität befriedigend ist.

25

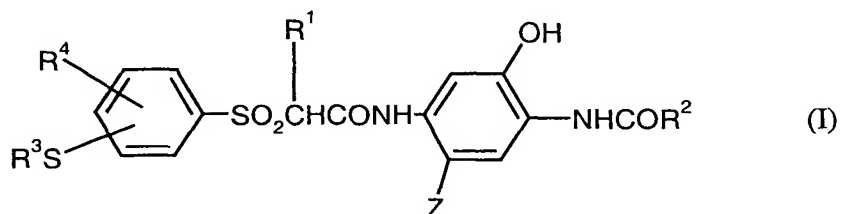
Aufgabe der Erfindung war, den vorstehend bezeichneten Nachteil zu überwinden.  
Überraschenderweise gelingt dies mit dem nachstehend definierten Blaugrünkuppler  
und chloridreichen Iridium-dotierten Silberhalogenidemulsionen.

30

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens  
einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens  
einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenig-

tens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen, 20 bis 500 nmol Iridium pro mol Silberhalogenid enthalten und der

5 Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

10

$R^1$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

$R^2$  eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

15

$R^3$  eine Alkyl- oder Arylgruppe,

$R^4$  eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom und

20

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten.

25

Vorzugsweise gelten folgende Bedeutungen:

$R^1$  = eine Alkylgruppe;

$R^2$  = unsubstituierte oder substituierte Phenyl-, Thienyl- oder Thiazolylgruppe;

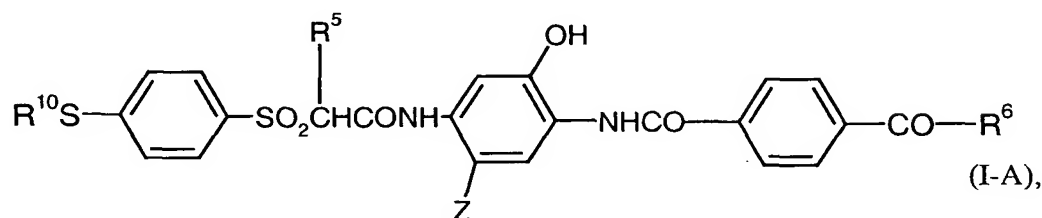
$R^3$  = Alkylgruppe;

$R^4$  = Wasserstoffatom;

Z = Cl;

5

Besonders bevorzugt entspricht der Blaugrünkuppler der Formel



worin

10

$R^5$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

$R^6$   $OR^7$  oder  $NR^8R^9$ ,

15

$R^7$  eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

$R^8$  eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

$R^9$  ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

20

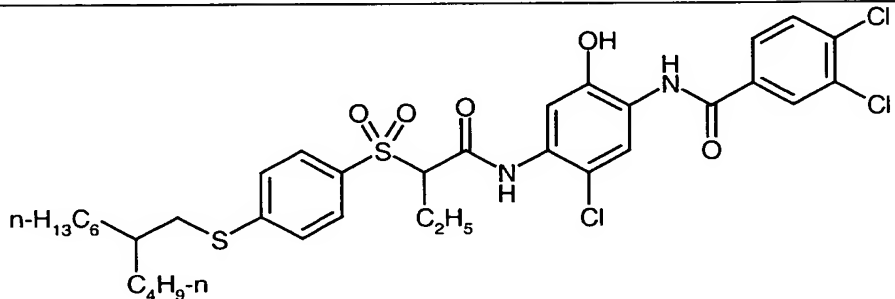
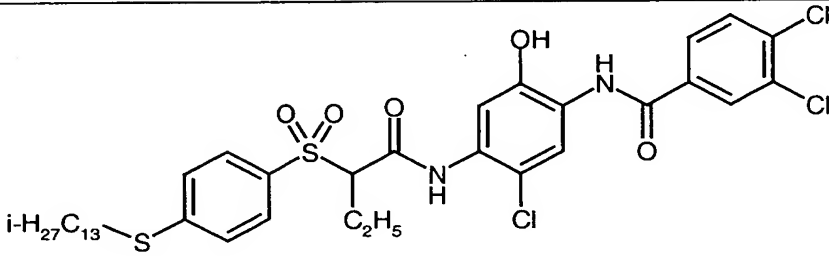
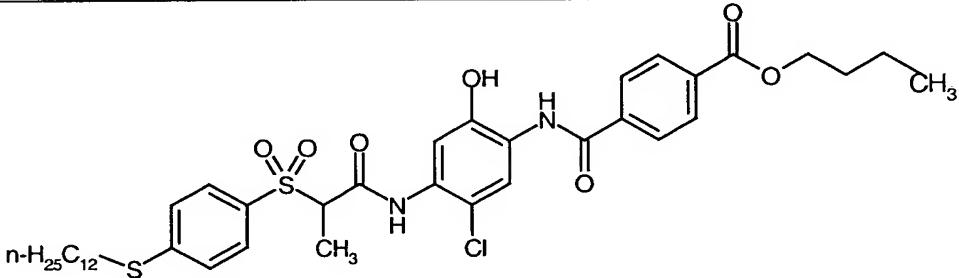
$R^{10}$  eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten

25

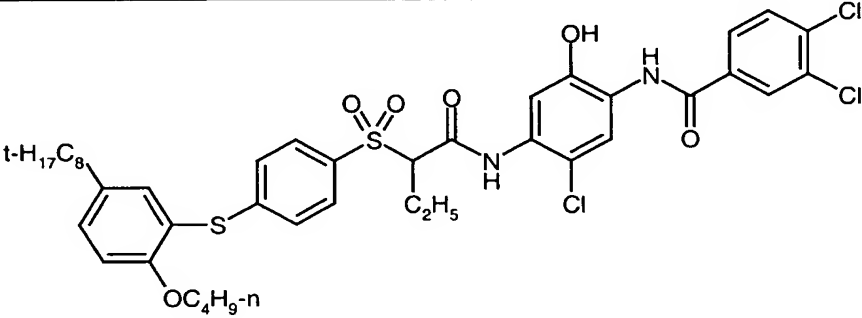
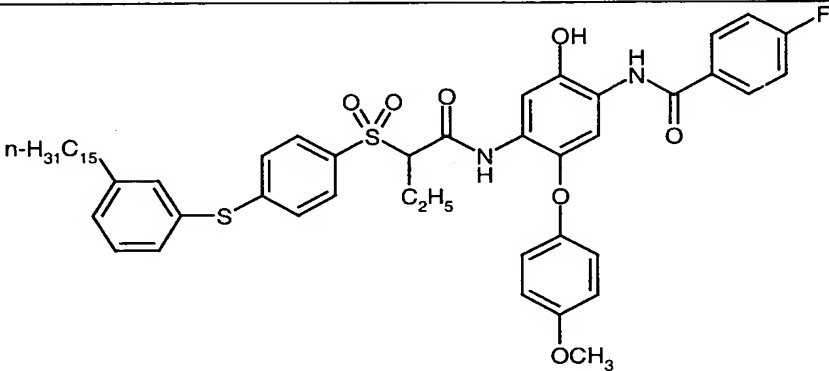
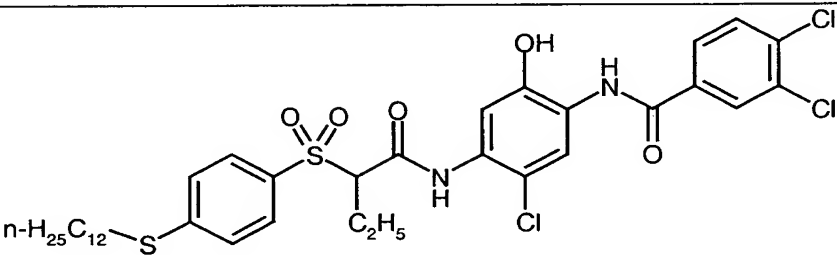
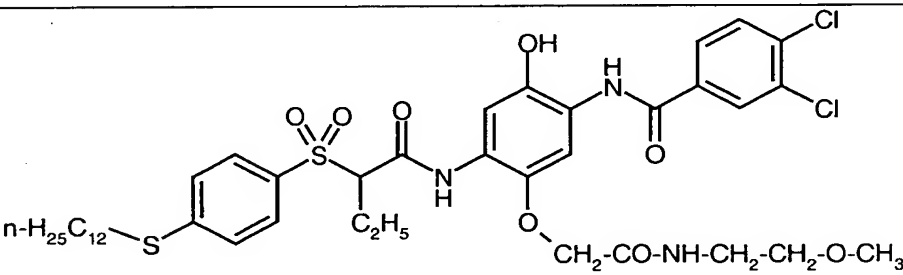
und wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen  $R^7$  bis  $R^{10}$  in einem Kuppelermolekül 8 bis 18 beträgt.

Geeignete Blaugrünkuppler sind:

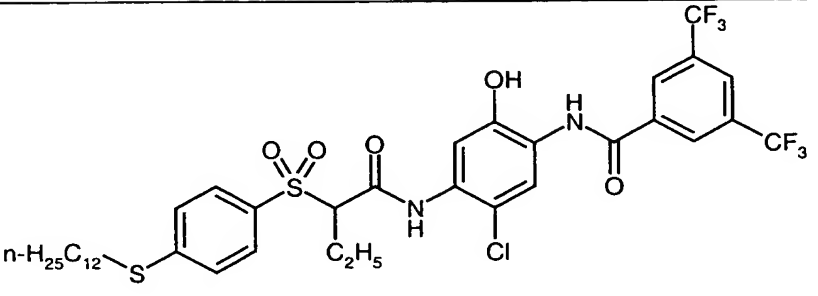
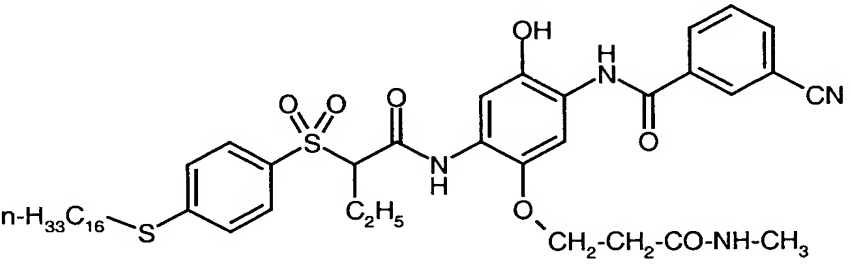
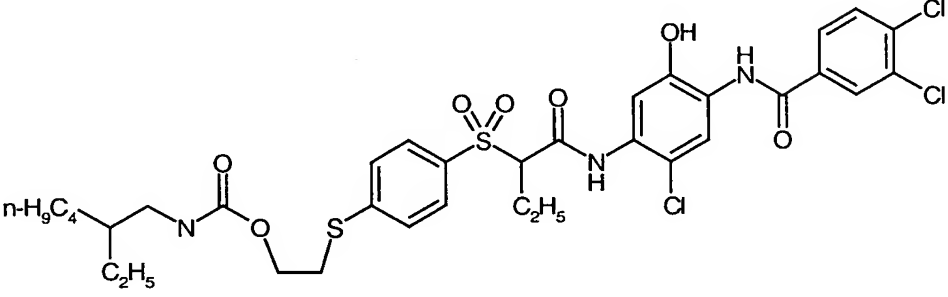
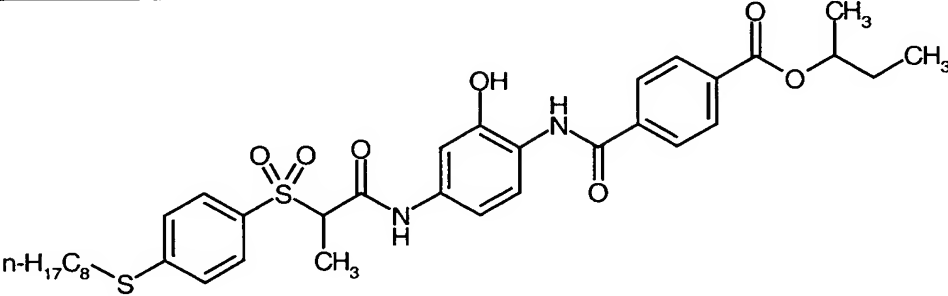
|     |  |
|-----|--|
| I-1 |    |
| I-2 |   |
| I-3 |  |

|     |  |
|-----|--|
| I-4 | <br><chem>Clc1cc(Cl)ccc1C(=O)Nc2cc(Cl)cc(O)c2C(=O)Nc3ccc(cc3)SCCOC4CCCCCCCCCCC4</chem> |
| I-5 | <br><chem>Clc1cc(Cl)ccc1C(=O)Nc2cc(Cl)cc(O)c2C(=O)Nc3ccc(cc3)SCCCCCCCCCCCCCCCCC</chem> |
| I-6 | <br><chem>Cc1cc(C)nc(s1)C(=O)Nc2cc(Cl)cc(O)c2C(=O)Nc3ccc(cc3)SCCCCCCCCCCCCCCCCC</chem> |
| I-7 | <br><chem>Clc1ccc(cc1)C(=O)Nc2cc(Cl)cc(O)c2C(=O)Nc3ccc(cc3)SC(C)c4ccccc4</chem>        |



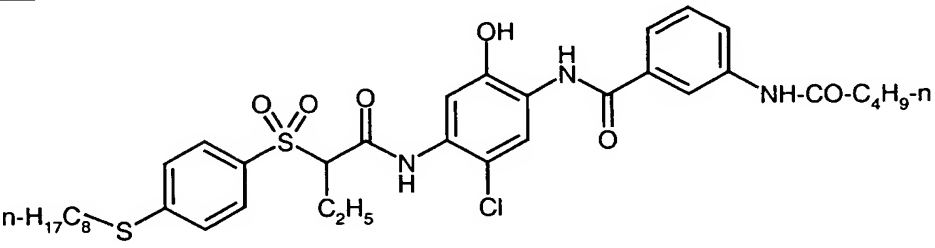
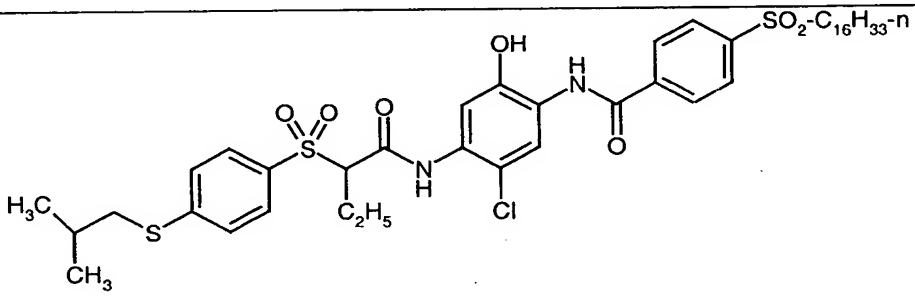
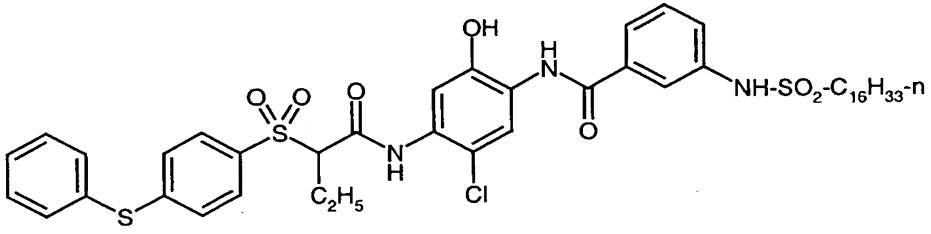
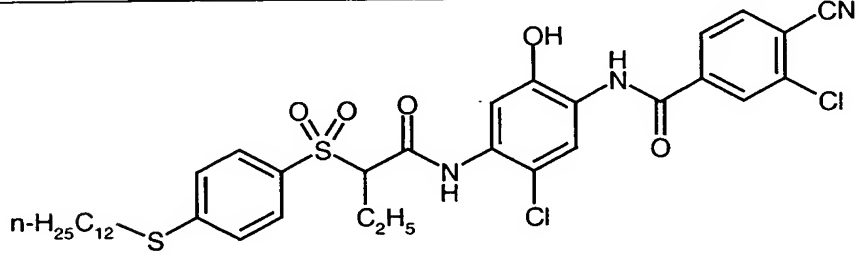
|      |  |
|------|--|
| I-8  |    |
| I-9  |   |
| I-10 |  |
| I-11 |  |

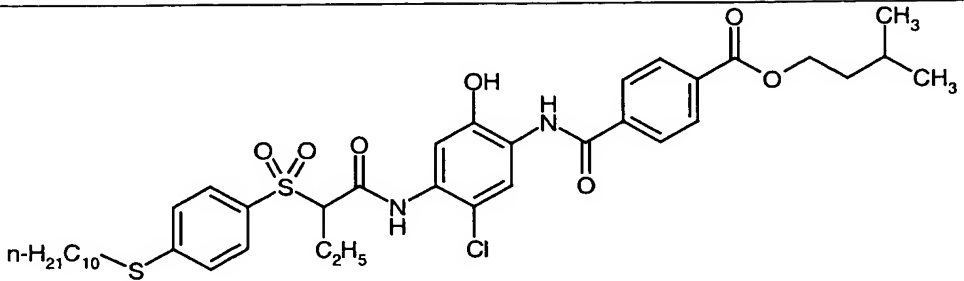
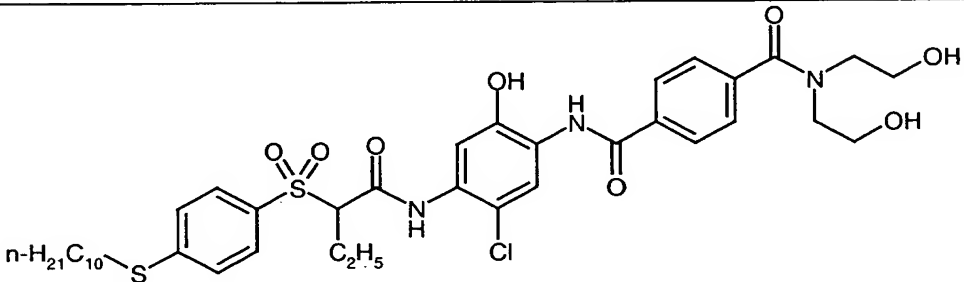
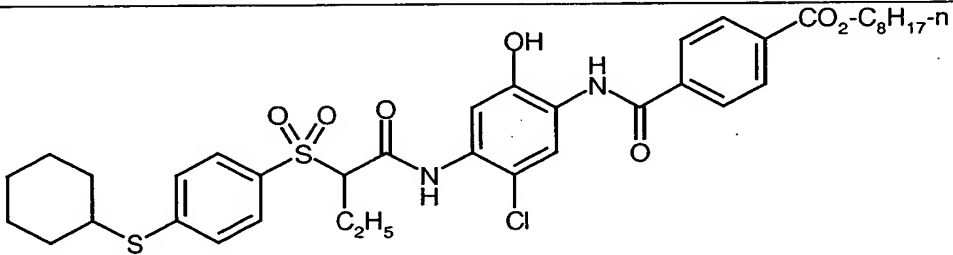
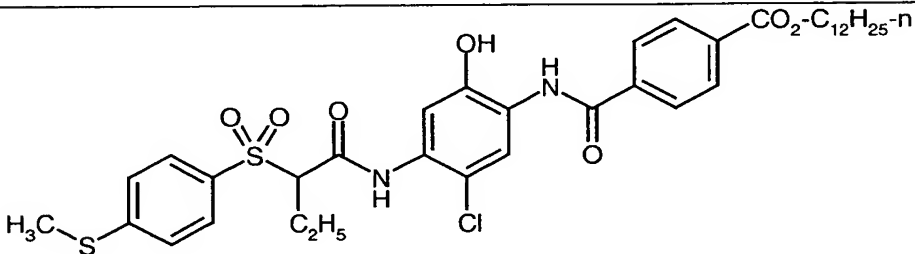
|      |   |
|------|---|
| I-12 | <br><chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)NC(=O)C3=CC(=C(C=C3)Cl)ClSC4=CN=NN=C4C5=CC=CC=C5</chem>  |
| I-13 | <br><chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)NC(=O)C3=CC(=C(C=C3)Cl)ClSC4CC(=O)O</chem>               |
| I-14 | <br><chem>CCCCCCCCCOCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)NC(=O)C3=CC=C(C=C3)C(F)(F)FSC4=CC=C(C=C4)SC5=CC=CC=C5</chem> |
| I-15 | <br><chem>CCCC(C)CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)NC(=O)C3=CC(=C(C=C3)F)FSC4=CC=C(C=C4)SC5=CC=CC=C5</chem>      |

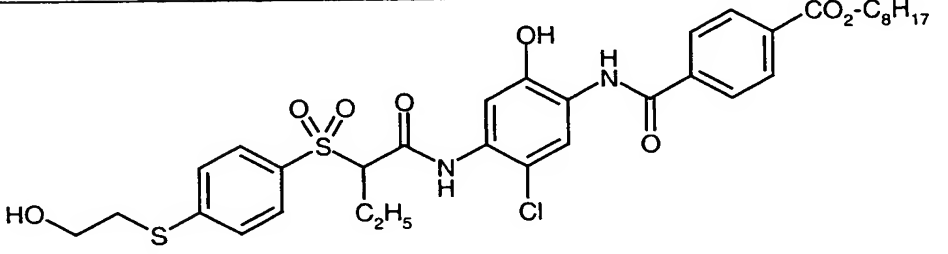
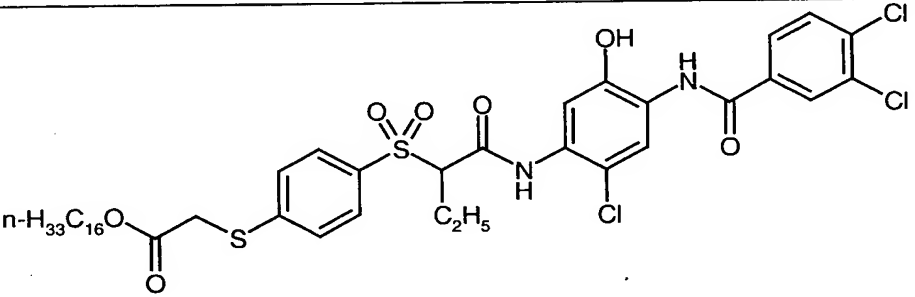
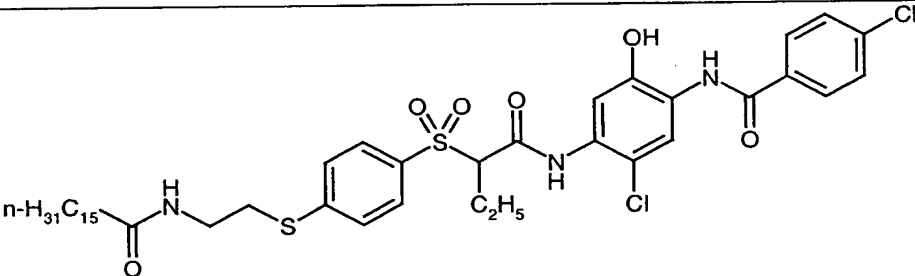
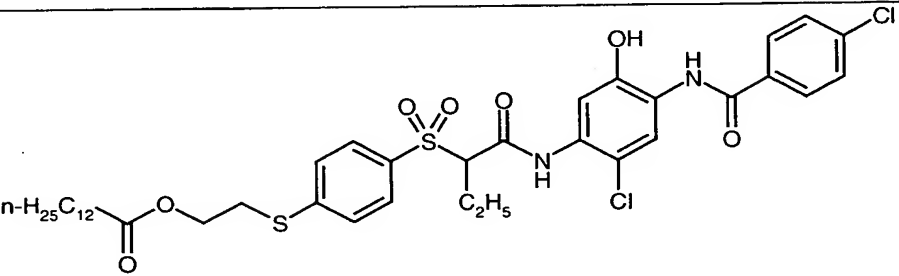
|      |   |
|------|---|
| I-16 |  <p>Chemical structure of compound I-16: A sulfonamide derivative. It features a central benzene ring substituted with a long alkyl chain (<math>n\text{-H}_{25}\text{C}_{12}\text{-S-}</math>) at the para position and a sulfonamide group (<math>\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-NH-}</math>) at the other para position. The sulfonamide nitrogen is attached to a benzene ring with a hydroxyl group (<math>\text{-OH}</math>) at the 3-position, a chlorine atom (<math>\text{-Cl}</math>) at the 4-position, and an amide group (<math>\text{-NH-CO-}</math>) at the 1-position. The amide group is further substituted with a 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl group (<math>\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2</math>).</p>                         |
| I-17 |  <p>Chemical structure of compound I-17: A sulfonamide derivative. It features a central benzene ring substituted with a long alkyl chain (<math>n\text{-H}_{33}\text{C}_{16}\text{-S-}</math>) at the para position and a sulfonamide group (<math>\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-NH-}</math>) at the other para position. The sulfonamide nitrogen is attached to a benzene ring with a hydroxyl group (<math>\text{-OH}</math>) at the 3-position, a methoxy group (<math>\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3</math>) at the 4-position, and an amide group (<math>\text{-NH-CO-}</math>) at the 1-position. The amide group is further substituted with a 3-cyanophenyl group (<math>\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}</math>).</p>             |
| I-18 |  <p>Chemical structure of compound I-18: A sulfonamide derivative. It features a central benzene ring substituted with a long alkyl chain (<math>n\text{-H}_9\text{C}_4\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-N-CO-O-CH}_2\text{-S-}</math>) at the para position and a sulfonamide group (<math>\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-NH-}</math>) at the other para position. The sulfonamide nitrogen is attached to a benzene ring with a hydroxyl group (<math>\text{-OH}</math>) at the 3-position, a chlorine atom (<math>\text{-Cl}</math>) at the 4-position, and an amide group (<math>\text{-NH-CO-}</math>) at the 1-position. The amide group is further substituted with a 2,4-dichlorophenyl group (<math>\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2</math>).</p> |
| I-19 |  <p>Chemical structure of compound I-19: A sulfonamide derivative. It features a central benzene ring substituted with a long alkyl chain (<math>n\text{-H}_{17}\text{C}_8\text{-S-}</math>) at the para position and a sulfonamide group (<math>\text{-SO}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH-}</math>) at the other para position. The sulfonamide nitrogen is attached to a benzene ring with a hydroxyl group (<math>\text{-OH}</math>) at the 3-position and an amide group (<math>\text{-NH-CO-}</math>) at the 1-position. The amide group is further substituted with a 4-(2-methylbutyryloxy)phenyl group (<math>\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_3</math>).</p>  |

|      |  |
|------|--|
| I-20 | <br><chem>CCCCN(CCCC)C(=O)c1ccc(cc1)NC(=O)c2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)S(=O)(=O)C(CCCC)C(=O)Nc4ccc(cc4)SCCCCC)cc2Cl</chem> |
| I-21 | <br><chem>CCCCCNC(=O)c1ccc(cc1)NC(=O)c2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)S(=O)(=O)C(CC)C(=O)Nc4ccc(cc4)SCCCCC)cc2Cl</chem>        |
| I-22 | <br><chem>CCCCNC(=O)c1ccc(cc1)NC(=O)c2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)S(=O)(=O)C(CC)C(=O)Nc4ccc(cc4)SCCCCC)cc2Cl</chem>         |
| I-23 | <br><chem>CCCCNC(=O)c1ccc(cc1)NC(=O)c2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)S(=O)(=O)C(CC)C(=O)Nc4ccc(cc4)SCCCCC)cc2Cl</chem>         |

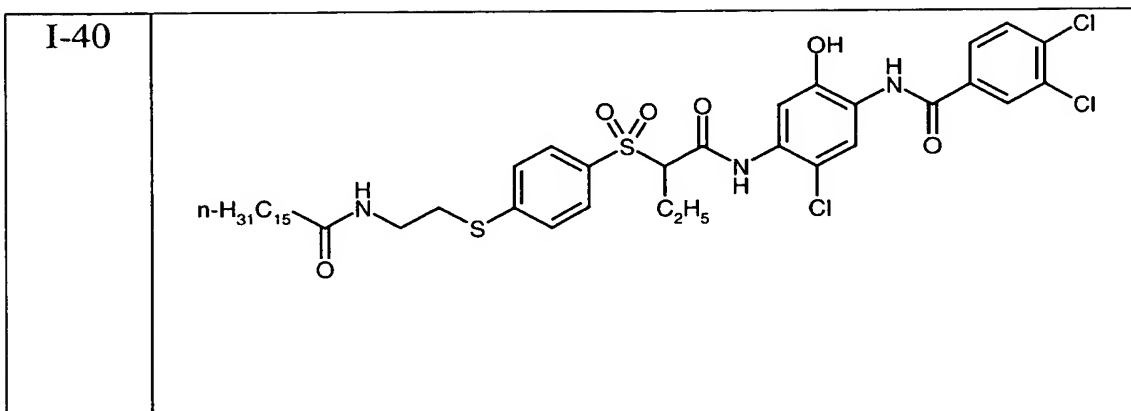
|      |   |
|------|---|
| I-24 | <br><chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=CC2=CC(=C(C=C2)N)C(=O)C3=CC=C(C=C3)C(=O)OCCCC</chem> |
| I-25 | <br><chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=CC2=CC(=C(C=C2)N)C(=O)C3=CC=C(C=C3)C(=O)OC</chem>    |
| I-26 | <br><chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=CC2=CC(=C(C=C2)N)C(=O)C3=CC=C(C=C3)F(F)F(F)F</chem>  |
| I-27 | <br><chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=CC2=CC(=C(C=C2)N)C(=O)C3=CC=C(C=C3)C(=O)N</chem>     |

|      |   |
|------|---|
| I-28 |  <p>Chemical structure of compound I-28: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with an amide group (-NH-CO-) at the 1-position and a sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at the 3-position. The sulfonamide group is further substituted with a phenyl ring, which is in turn substituted with an n-heptylthio group (-S-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) at the para position.</p>                   |
| I-29 |  <p>Chemical structure of compound I-29: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with an amide group (-NH-CO-) at the 1-position and a sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at the 3-position. The sulfonamide group is further substituted with a phenyl ring, which is in turn substituted with an isobutylthio group (-S-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) at the para position.</p> |
| I-30 |  <p>Chemical structure of compound I-30: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with an amide group (-NH-CO-) at the 1-position and a sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at the 3-position. The sulfonamide group is further substituted with a phenyl ring, which is in turn substituted with a phenylthio group (-S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) at the para position.</p>                     |
| I-31 |  <p>Chemical structure of compound I-31: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with an amide group (-NH-CO-) at the 1-position and a sulfonamide group (-SO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at the 3-position. The sulfonamide group is further substituted with a phenyl ring, which is in turn substituted with an n-dodecylthio group (-S-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) at the para position.</p>               |

|      |   |
|------|---|
| I-32 |  <p>Chemical structure of compound I-32: A molecule featuring a central 3-chloro-4-hydroxyphenyl ring. This ring is substituted with a sulfonamide group (-NH-C(=O)-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-n-H<sub>21</sub>C<sub>10</sub>) at the 1-position and a benzoyl group (-NH-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) at the 2-position.</p> |
| I-33 |  <p>Chemical structure of compound I-33: A molecule featuring a central 3-chloro-4-hydroxyphenyl ring. This ring is substituted with a sulfonamide group (-NH-C(=O)-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-n-H<sub>21</sub>C<sub>10</sub>) at the 1-position and a benzoyl group (-NH-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(=O)-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) at the 2-position.</p>                  |
| I-34 |  <p>Chemical structure of compound I-34: A molecule featuring a central 3-chloro-4-hydroxyphenyl ring. This ring is substituted with a sulfonamide group (-NH-C(=O)-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) at the 1-position and a benzoyl group (-NH-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(=O)-O-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-n) at the 2-position.</p>                                 |
| I-35 |  <p>Chemical structure of compound I-35: A molecule featuring a central 3-chloro-4-hydroxyphenyl ring. This ring is substituted with a sulfonamide group (-NH-C(=O)-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-CH<sub>3</sub>) at the 1-position and a benzoyl group (-NH-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(=O)-O-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-n) at the 2-position.</p>   |

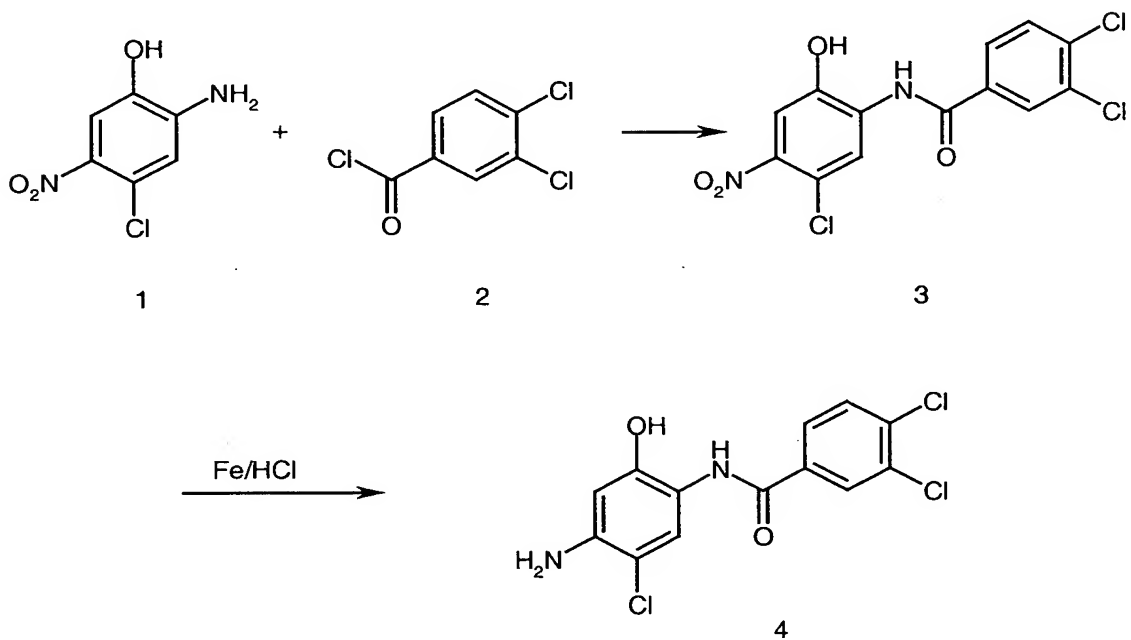
|      |   |
|------|---|
| I-36 |  <p>Chemical structure of compound I-36: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with an ethyl ester group (-CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at position 1, a 4-(2-hydroxyethylthio)benzoyl group at position 3, and a 4-chlorobenzoyl group at position 5.</p> |
| I-37 |  <p>Chemical structure of compound I-37: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with a 2,4-dichlorobenzoyl group at position 1, a 4-(2-(n-hexadecyloxy)ethylthio)benzoyl group at position 3, and a 4-chlorobenzoyl group at position 5.</p>                              |
| I-38 |  <p>Chemical structure of compound I-38: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with a 4-chlorobenzoyl group at position 1, a 4-(2-(n-pentadecanoylamino)ethylthio)benzoyl group at position 3, and a 4-chlorobenzoyl group at position 5.</p>                          |
| I-39 |  <p>Chemical structure of compound I-39: A central 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring is substituted with a 4-chlorobenzoyl group at position 1, a 4-(2-(n-dodecyl)oxyethylthio)benzoyl group at position 3, and a 4-chlorobenzoyl group at position 5.</p>                                  |





### Synthese des Kupplers I-10

#### Synthese der phenolischen Kupplerzwischenstufe



Zu 165 g (0,87 mol) 2- Amino-4-chlor-5-nitrophenol **1** in 500 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren eine Lösung von 185 g (0,87 mol) 3,4-Dichlorbenzoylchlorid **2** in 50 ml N-Methylpyrrolidon zugetropft. 1 Stunde bei Raumtemperatur, dann 2 Stunden bei 60 - 65°C nachrühren. Nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Wasser versetzen und absaugen. Zweimal mit Wasser, dann zweimal mit Methanol verrühren und absaugen.

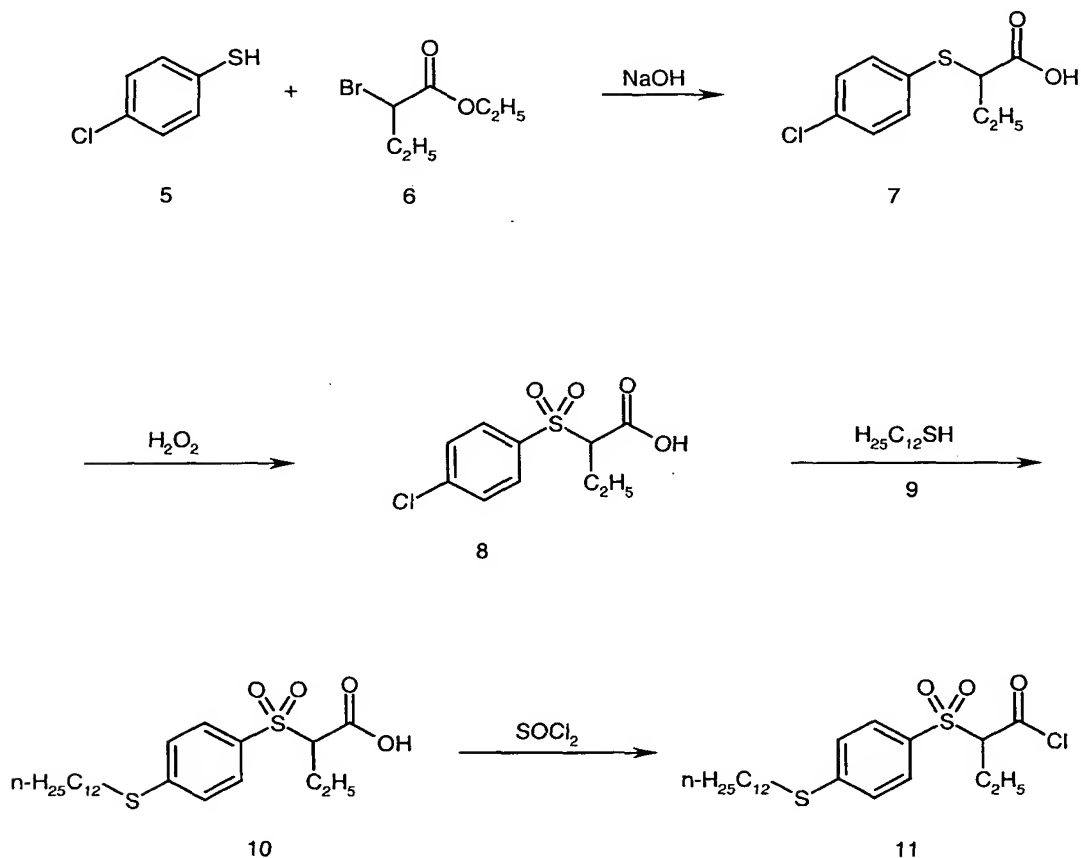
Ausbeute 310 g (98 %) **3**

Eine Mischung von 310 g (0,86 mol) **3**, 171 g Eisenpulver, 2,2 l Ethanol und 700 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren auf 65°C erhitzt. Das Heizbad wird entfernt und innerhalb von 2 Stunden werden 750 ml konz. Salzsäure zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird 1 l Wasser zugesetzt und abgesaugt, mit 2 N Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufwasser farblos ist. Den Rückstand mit 1,5 l Wasser verrührt, durch Zugabe von Natriumacetat neutralisiert und abgesaugt. Noch zweimal mit 1,5 l Methanol verrühren und absaugen.

10

Ausbeute 270 g (95%) **4**

### Synthese des Ballastrestes



Zu einer Mischung von 520 g (3,6 mol) 4-Chlorthiophenol 5 und 652 g (3,6 mol) 2-Brombuttersäureethylester 6 in 1 l Ethanol werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde 320 g (3,6 mol) Natronlauge 45%ig zugetropft. Die Reaktion ist stark exotherm, die Temperatur wird durch Kühlen bei 75 - 80°C gehalten, anschließend wird 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Weitere 400 g (4,5 mol) Natronlauge werden langsam zuge-  
tropft (schwach exotherm). Nach weiteren 2 Stunden Rückfluss wird abgekühlt und 1 l Wasser zugesetzt. Anschließend wird zweimal mit 250 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das viskose Öl 7 (830 g, enthält noch Toluol) wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Zu einer Lösung von 830 g (3,6 mol) der Verbindung 7 und 10 ml Natriumwolframat-Lsg (20%ig) in Eisessig werden 760 ml Wasserstoffperoxid (35%ig) zugetropft: die ersten 300 ml zunächst unter Kühlung bei 35 - 40°C, nach Entfernung der Kühlung, die restlichen 360 ml bei 90 - 95°C. Nach Beendigung der Zugabe wird 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Überschüssiges Peroxid wird durch Zugabe von Natriumsulfit vernichtet. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 l Essigester und 2 l Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 700 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 700 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in 300 ml Essigester heiß gelöst, abgekühlt und bei beginnender Kristallisation mit 1 l Hexan versetzt. Anschließend wird kalt abgesaugt und mit etwas Hexan nachgewaschen. Es werden 835 g (88%) der Verbindung 8 erhalten.

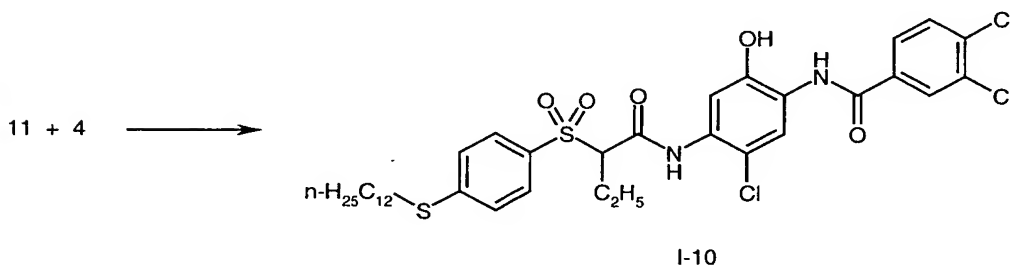
131 g (0,5 mol) 8 und 111 g (0,55 mol) Dodecylmercaptan 9 werden in 300 ml 2-Propanol unter Rühren mit 90 g (1 mol) Natronlauge (45%ig) versetzt. Nach Zugabe von 2,5 g Tetrabutylammoniumbromid und 2,5 g Kaliumjodid wird 11 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten werden 350 ml Wasser zugesetzt, mit ca. 60 ml konz. Salzsäure wird auf pH 1 - 2 gestellt. Anschließend wird zweimal mit 100 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils

150 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit 500 ml Hexan verrührt und bei 0 - 5°C abgesaugt. Nach Umkristallisation aus 500 ml Hexan / Essigester (10 : 1) erhält man 177 g **10** (82%, Fp.: 82°C).

- 5 128 g (0,3 mol) **10** und 1 ml Dimethylformamid werden in 300 ml Toluol auf 65°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 75 ml (1 mol) Thionylchlorid innerhalb 1 Stunde zugeotropft. Nach weiteren 5 Stunden wird im Vakuum eingengt. Das hochviskose Öl (**11**, 134 g) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

10

### Synthese des Kupplers I-10



- 15 Zu 66 g (0,2 mol) **4** in 200 ml N-Methylpyrrolidon werden 100 g Rohprodukt **11** (ca. 0,2 mol) in 100 ml N-Methylpyrrolidon bei 5 - 10°C zugeotropft. Zunächst wird 2 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend 2 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, das Filtrat mit 500 ml Acetonitril versetzt, auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit 50 ml Acetonitril nachgewaschen. Das Produkt wird mit 500 ml Methanol und 1 l Wasser versetzt, verrührt, abgesaugt, anschließend mit 20 300 ml Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 120 g (81%) **I-10**

- 25 Die rotempfindliche Schicht kann Silberchlorid-, Silberchloridbromid, Silberchloridiodid oder Silberchloridbromidiodid-Kristalle enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um Silberchloridbromid-Emulsionen mit einem Chloridgehalt von wenigstens 95 mol-% und besonders bevorzugt von wenigstens 97 mol-%.

Das Iridium kann auf jede bekannte Art in die Kristalle eingebaut werden. Bevorzugt wird es als Komplexsalz in gelöster Form zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Emulsionsherstellung, insbesondere vor Abschluss der Kristallbildung, zugegeben.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Iridium (III)- und/oder Iridium (IV)-Komplexe eingesetzt, wobei Komplexe mit Chloro-Liganden bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Hexachloro-Iridium (III)- und Hexachloro-Iridium (IV)-Komplexe. Die gegebenenfalls zum Ladungsausgleich notwendigen Gegenionen zu den Iridium-Komplexionen haben keinen Einfluß auf die erfindungsgemäße Wirkung und  
10 können frei gewählt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines positiven Aufsichtsbildes von einem Farbnegativ, wobei die Bildinformation auf ein Kopiermaterial aufbelichtet und das Material anschließend seinem Typ entsprechend verarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Kopiermaterial verwendet wird.  
15

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Farbnegativ digitalisiert und die Belichtung mit einem scannend arbeitenden Kopiergerät, besonders bevorzugt mit einem Laser-Belichter, durchgeführt.  
20

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Belichtung mit einem analog arbeitenden Kopiergerät durchgeführt, besonders bevorzugt mit einem Kopiergerät, mit dem über 1000 Kopien pro Stunde aufbelichten werden können.  
25

Beispiele für farbfotografische Kopiermaterialien sind farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, halbtransparentes Displaymaterial und farbfotografisches Material mit verformbarer Unterlage z.B. aus PVC. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995), Research Disclosure 38957 (1996) und Research Disclosure 40145 (1997).  
30

Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil I (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

Die farbfotografischen Kopiermaterialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Kopiermaterials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografisches Papier und farbfotografisches Displaymaterial weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; eine Gelbfilterschicht ist nicht erforderlich.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können Farbpapiere auch anders sensibilisierte Zwischenschichten enthalten, über die die Gradation beeinflusst werden kann.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil IIA (1996), S. 598.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in  
5 Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

Als Rotsensibilisatoren für die rotempfindliche Schicht können darüber hinaus Pentamethincyanine mit Naphthothiazol, Naphthoxazol oder Benzthiazol als basische Endgruppen verwendet werden, welche mit Halogen, Methyl- oder Methoxygruppen substituiert und 9,11-alkylen-, insbesondere 9,11-neopentyl-verbündet sein können.  
10 Die N,N'-Substituenten können C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen sein. Die Methinkette kann zusätzlich noch Substituenten tragen. Es können auch Pentamethine mit nur einer Methylgruppe am Cyclohexenring verwendet werden. Der Rotsensibilisator kann  
15 durch Zusatz heterocyclischer Mercaptoverbindungen supersensibilisiert und stabilisiert werden.

Die rotempfindliche Schicht kann zusätzlich zwischen 390 und 590 nm, bevorzugt bei 500 nm spektral sensibilisiert sein, um so eine verbesserte Differenzierung der  
20 Rottöne zu bewirken.

Die Spektralsensibilisatoren können in gelöster Form oder als Dispergat der fotografischen Emulsion zugesetzt werden. Sowohl Lösung als auch Dispergat können  
25 Zusätze, wie Netzmittel oder Puffer, enthalten.

Der Spektralsensibilisator oder eine Kombination von Spektralsensibilisatoren kann vor, während oder nach der Emulsionsbereitung zugesetzt werden.

Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 Mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 Mol-%  
30 AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der  
5 aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidaionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt für Kopiermaterialien vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 440 bis 450 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 625 bis 670 nm.

Die in Kopiermaterialien in Zuordnung zu einer blauempfindlichen Schicht üblicher-  
10 weise eingesetzten Gelbkuppler sind fast durchweg Zweiäquivalentkuppler der Pivaloylacetanilid- und Cyclopropylcarbonylacetanilidreihe.

Die in Kopiermaterialien üblichen Purpurkuppler sind fast durchweg solche aus der Reihe der Anilinopyrazolone, der Pyrazolo[5,1-c](1,2,4)triazole oder der Pyra-  
15 zolo[1,5-b](1,2,4)triazole.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.  
20

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038,  
25 Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Weichmacher (Latices), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschlei-  
30 und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen



dungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

- 5 Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

- 10 Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

- 15 Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrenswegen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

EmulsionenHerstellung der Silberhalogenidemulsionen

5

Mikratemulsion (EmM1) (Dotierungsfreie Mikratemulsion)

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

|           |        |                   |
|-----------|--------|-------------------|
| Lösung 01 | 5500 g | Wasser            |
|           | 700 g  | Gelatine          |
|           | 5 g    | n-Decanol         |
|           | 20 g   | NaCl              |
| Lösung 02 | 9300 g | Wasser            |
|           | 1800 g | NaCl              |
| Lösung 03 | 9000 g | Wasser            |
|           | 5000 g | AgNO <sub>3</sub> |

10

Lösungen 02 und 03 werden bei 40°C im Lauf von 30 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit bei pAg 7,7 und pH 5,3 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 01 gegeben. Während der Fällung werden pAg-Wert durch Zudosierung einer NaCl-Lösung und pH-Wert durch Zudosierung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Fällungskessel konstant gehalten. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird bei 50°C ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis 0,3 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgCl enthält. Nach der Redispergierung beträgt die Korngröße 0,13 µm.

15

20

**Rotempfindliche Emulsionen EmR1-EmR5****EmR1**

- 5 Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

|           |        |                   |
|-----------|--------|-------------------|
| Lösung 11 | 1100 g | Wasser            |
|           | 136 g  | Gelatine          |
|           | 1 g    | n-Decanol         |
|           | 4 g    | NaCl              |
|           | 195 g  | EmM1              |
| Lösung 12 | 1860 g | Wasser            |
|           | 360 g  | NaCl              |
| Lösung 13 | 1800 g | Wasser            |
|           | 1000 g | AgNO <sub>3</sub> |

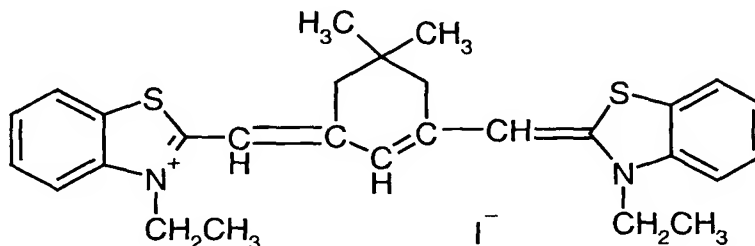
- 10 Lösungen 12 und 13 werden bei 40°C im Lauf von 75 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 11 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 50 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 12 und 13 linear von 4 ml/min bis 36 ml/min ansteigt und in den restlichen 25 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit von 40 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem
- 15 mittleren Teilchendurchmesser von 0,48  $\mu\text{m}$  erhalten. Die Menge von AgCl in der Emulsion wird im Folgenden auf AgNO<sub>3</sub> umgerechnet. Das Gelatine/AgNO<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO<sub>3</sub> enthält.

20

Die Emulsion wird bei pH = 5,0 mit einer optimalen Menge Gold(III)chlorid und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 Stunden bei einer Temperatur von 75°C chemisch gereift. Nach der

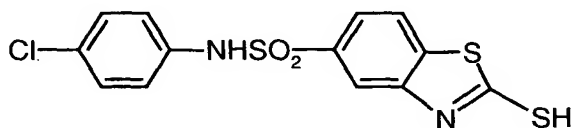
chemischen Reifung wird die Emulsion bei 40°C mit 75  $\mu\text{mol}$  der Verbindung (RS-1) pro mol AgCl spektral sensibilisiert und mit 2,5 mmol (ST-1) pro mol AgNO<sub>3</sub> stabilisiert. Anschließend werden 3 mmol KBr zugesetzt.

RS-1:



5

ST-1:

**EmR2**

10 Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass 56  $\mu\text{g}$  K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> in der Lösung 11 zugesetzt wird. Die Emulsion enthält 20 nmol Ir<sup>4+</sup> pro Mol AgCl.

**EmR3**

15 Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass 282  $\mu\text{g}$  K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> in der Lösung 11 zugesetzt wird. Die Emulsion enthält 100 nmol Ir<sup>4+</sup> pro Mol AgCl.

**EmR4**

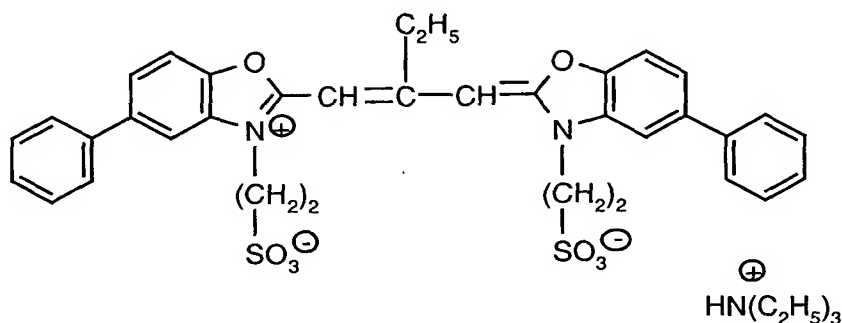
20 Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass 1413  $\mu\text{g}$  K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> in der Lösung 11 zugesetzt wird. Die Emulsion enthält 500 nmol Ir<sup>4+</sup> pro Mol AgCl.

**EmR5**

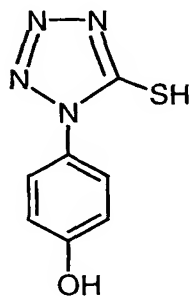
Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass 2826  $\mu\text{g}$  K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> in der Lösung 11 zugesetzt wird. Die Emulsion enthält 1000 nmol Ir<sup>4+</sup> pro Mol AgCl.

**Grünempfindliche Emulsion EmG1**

Fällung, Entsalzung und Redispergierung erfolgen wie bei der rotempfindlichen Emulsion EmR1. Die Emulsion wird bei einem pH von 5,0 mit Gold(III)chlorid und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 60°C 2 Stunden optimal gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 50°C mit 0,6 mmol der Verbindung (GS-1) pro Mol AgCl spektral sensibilisiert, mit 1,2 mmol der Verbindung (ST-2) stabilisiert und anschließend mit 1 mmol KBr versetzt.



10 GS-1



ST-2:

**Blauempfindliche Emulsion EmB1**

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

|           |        |                   |
|-----------|--------|-------------------|
| Lösung 21 | 5500 g | Wasser            |
|           | 680 g  | Gelatine          |
|           | 5 g    | n-Decanol         |
|           | 20 g   | NaCl              |
|           | 180 g  | EmM1              |
| Lösung 22 | 9300 g | Wasser            |
|           | 1800 g | NaCl              |
| Lösung 23 | 9000 g | Wasser            |
|           | 5000 g | AgNO <sub>3</sub> |

5

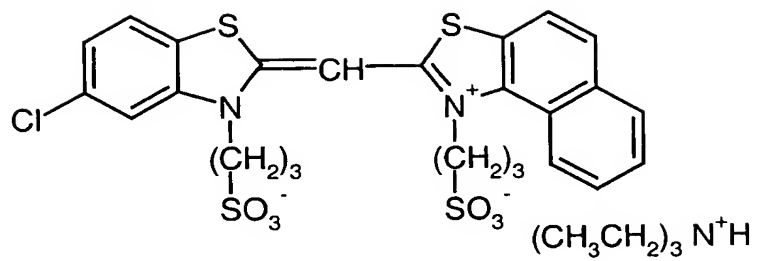
Lösungen 22 und 23 werden bei 50°C im Lauf von 150 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 21 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 100 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 22 und 23 linear von 10 ml/min bis 90 ml/min steigt und in den restlichen 50 Minuten mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von 100 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,85 µm erhalten. Das Gelatine / AgNO<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO<sub>3</sub>-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO<sub>3</sub> enthält.

15

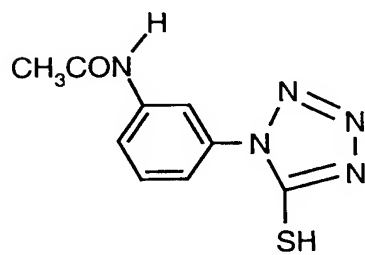
20

Die Emulsion wird bei einem pH von 5,0 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Menge bei einer Temperatur von 50°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl die Emulsion bei 40°C mit 0,3 mmol der Verbindung BS-1 spektral sensibilisiert, mit 0,5 mmol der Verbindung (ST-3) stabilisiert und anschließend mit 0,6 mmol KBr versetzt.

BS-1:



ST-3:



## Schichtaufbau

### Beispiel 1

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozess geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

#### 10 Schichtaufbau 101

Schicht 1: (Substratschicht)  
0,10 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)  
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion EmB1 (99,94 Mol-% Chlorid, 0,06 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,85 µm) aus 0,4 g AgNO<sub>3</sub>.

1,25 g Gelatine  
0,30 g Gelbkuppler GB-1  
0,20 g Gelbkuppler GB-2  
0,30 g Trikresylphosphat (TKP)  
0,10 g Stabilisator ST-4

Schicht 3: (Zwischenschicht)  
0,10 g Gelatine  
0,06 g EOP-Fänger SC-1  
0,06 g EOP-Fänger SC-2  
0,12 g TKP



Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

grünempfindliche Silberhalogenidemulsion EmG1 (99,9 Mol-% Chlorid, 0,1 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48  $\mu\text{m}$ ) aus 0,2 g  $\text{AgNO}_3$ .

1,10 g Gelatine  
0,05 g Purpurkuppler PP-1  
0,10 g Purpurkuppler PP-2  
0,15 g Stabilisator ST-5  
0,20 g Stabilisator ST-6  
0,40 g TKP

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine  
0,35 g UV-Absorber UV-1  
0,10 g UV-Absorber UV-2  
0,05 g UV-Absorber UV-3  
0,06 g EOP-Fänger SC-1  
0,06 g EOP-Fänger SC-2  
0,25 g TKP

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)

rotempfindliche Silberhalogenidemulsion EmR1 (99,7 Mol-% Chlorid, 0,3 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48  $\mu\text{m}$ ) aus 0,28 g  $\text{AgNO}_3$ .

1,00 g Gelatine  
0,40 g Blaugrünkuppler laut Tabelle 1  
0,20 g TKP  
0,20 g Dibutylphthalat

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine  
0,35 g UV-Absorber UV-1  
0,10 g UV-Absorber UV-2  
0,05 g UV-Absorber UV-3  
0,15 g TKP

Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine

0,05 g Weißtöner W-1

0,07 g Polyvinylpyrrolidon

1,20 ml Silikonöl

2,50 mg Abstandhalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8  $\mu\text{m}$

0,30 g Soforthärtungsmittel H-1

5

Die weiteren Schichtaufbauten unterscheiden sich von 101 durch die Blaugrünemulsion EmR1 bis EmR5 und durch die Blaugrünkuppler. Die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an diesen Schichtaufbauten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

### Analogbelichtung

10

Zur Ermittlung der photographischen Eigenschaften nach Analogbelichtung wurden die Proben hinter einem graduierten Graukeil mit einer Dichteabstufung von 0,1 / Stufe 40 ms mit einer konstanten Lichtmenge einer Halogenlampe belichtet.

### Laserbelichtung

15

Zur Ermittlung der photographischen Eigenschaften nach Laserbelichtung wurde folgender Laserbelichter eingesetzt:

Rotlaser: Laserdiode mit Wellenlänge 683 nm

Grünlaser: Gaslaser Argon 514 nm

20

Blaulaser: Gaslaser Argon 458 nm

Optische Auflösung: 400 dpi

Pixelbelichtungszeit: 131 nsec

Erzeugte Farbstufen: 256 pro Kanal

Zuerst wird ein Feld der Proben bei der genannten Belichtungszeit (131 nsec) mit einer Lichtintensität I so belichtet, dass die Dichte D nach der Verarbeitung (siehe unten) etwa 0,6 (nach Messung X-Rite Status A) entspricht. Anschließend wird die Lichtintensität I so reduziert oder erhöht, dass der Logarithmus der Lichtmenge  $\log I \cdot t$  um 0,1 niedriger oder um 0,1 höher als der der vorangehenden Stufe ist. Der Vorgang wird fortgesetzt bis insgesamt 29 Stufen belichtet sind. Die niedrigste Stufe entspricht einer Lichtintensität gleich Null.

### **Selektive Belichtung**

Zur Ermittlung der Farbwiedergabe Bg wurden Proben des Materials hinter einem Graukeil durch einen Rotfilter mit einer Belichtungszeit von 0,04 msec belichtet

### **Chemische Verarbeitung**

Alle Proben wurden wie folgt verarbeitet.

a) Farbentwickler 45 s 35°C

|    |  |        |
|----|--|--------|
|    | Triethanolamin   | 9,0 g  |
| 20 | N,N-Diethylhydroxylamin  | 4,0 g  |
|    | Diethylenglykol  | 0,05 g |
|    | 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-<br>sulfonamidoethyl-anilin-sulfat | 5,0 g  |
|    | Kaliumsulfid   | 0,2 g  |
| 25 | Triethylenglykol   | 0,05 g |
|    | Kaliumcarbonat   | 22 g   |
|    | Kaliumhydroxid   | 0,4 g  |
|    | Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz                              | 2,2 g  |
|    | Kaliumchlorid  | 2,5 g  |
| 30 | 1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-<br>trinatriumsalz          | 0,3 g  |

auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0

b) Bleichfixierbad 45 s 35°C

|   |   |        |
|---|---|--------|
|   | Ammoniumthiosulfat                                    | 75 g   |
| 5 | Natriumhydrogensulfit                                 | 13,5 g |
|   | Ammoniumacetat  | 2,0 g  |
|   | Ethylendiamintetraessigsäure<br>(Eisen-Ammonium-Salz) | 57 g   |
|   | Ammoniak 25 %ig                                       | 9,5 g  |

10 auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5

c) Wässern 2 min 33°C

d) Trocknen

15 Die Ergebnisse der Analogbelichtung und der Laserbelichtung sind in Form der folgenden Parameter dargestellt:

20 Gamma-Wert G1: Schwergradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte  $D = D_{\min} + 0,10$  und dem Kurvenpunkt mit der Dichte  $D = D_{\min} + 0,85$ .

Gamma-Wert G2: Mittelgradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte  $D = D_{\min} + 0,85$  und dem Kurvenpunkt mit der Dichte  $D = D_{\min} + 1,60$ .

25 Gamma-Wert G3: Schultergradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte  $D = D_{\min} + 1,60$  und dem Kurvenpunkt mit der Dichte  $D = D_{\min} + 2,15$ .

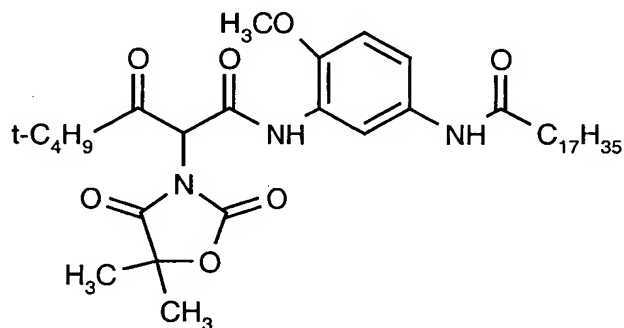
**Latentbildverhalten**

Die unverarbeiteten Proben aus dem Schichtaufbau werden in einem Sensitometer analog belichtet. Nach 5 sec und nach 5 min werden die belichteten Proben in dem zuvor genannten Prozess verarbeitet. Anschließend werden die Blaugrün-Farbdichten eines Graufelds mit einer Dichte von ca. 0,5 gemessen. Die Dichteänderung in Abhängigkeit von der Verweilzeit zwischen Belichtung und Verarbeitung entspricht dem Latentbildverhalten des Materials.

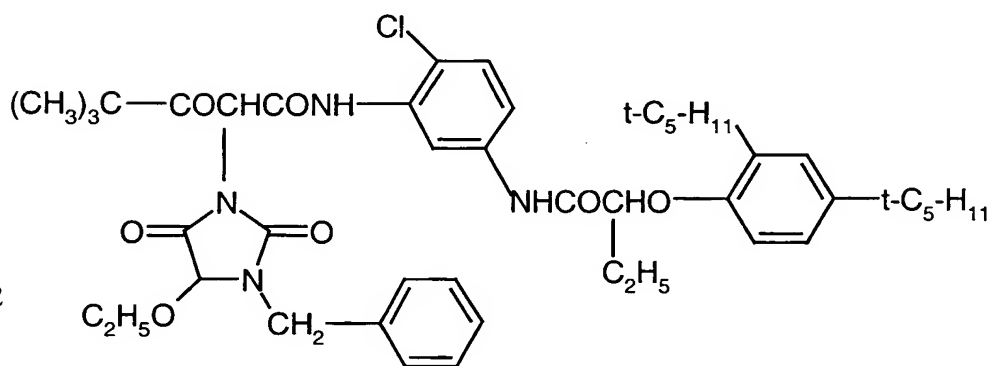
10

In Beispiel 1 werden folgende Verbindungen verwendet:

GB-1

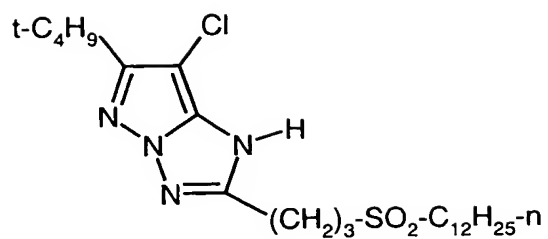


GB-2

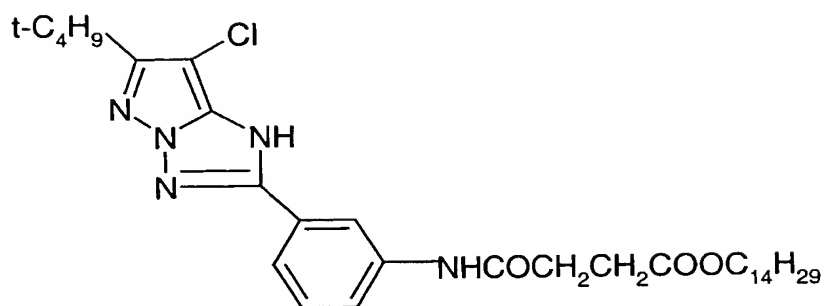


15

PP-1

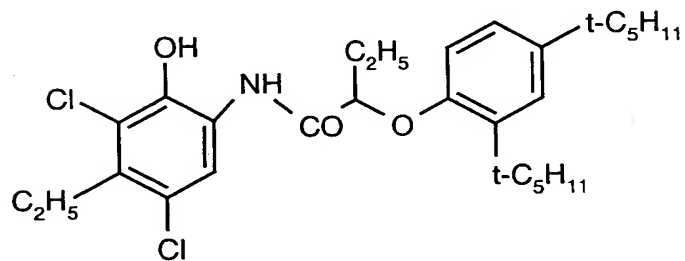


PP-2



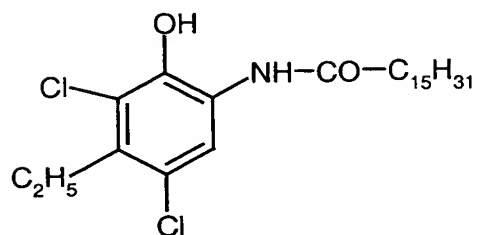
5

BG-1

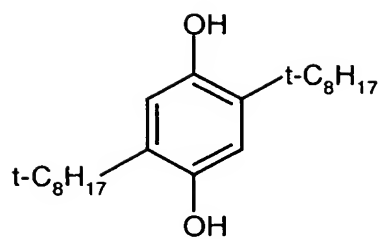


10

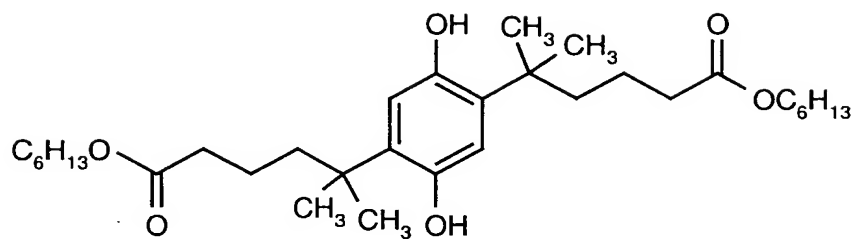
BG-2



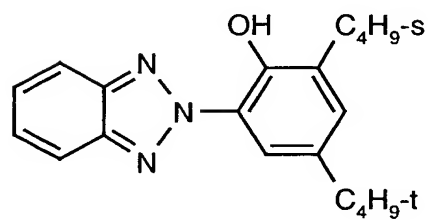
SC-1



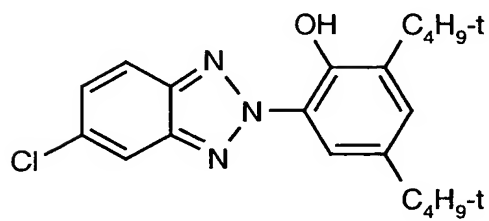
SC-2



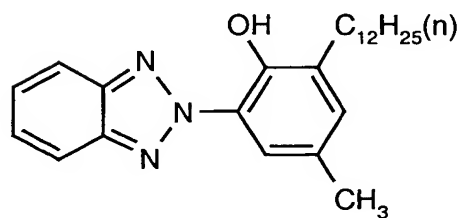
UV-1



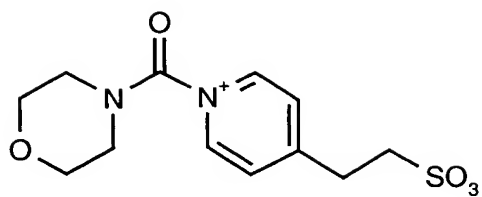
UV-2



UV-3



H-1



ST-4

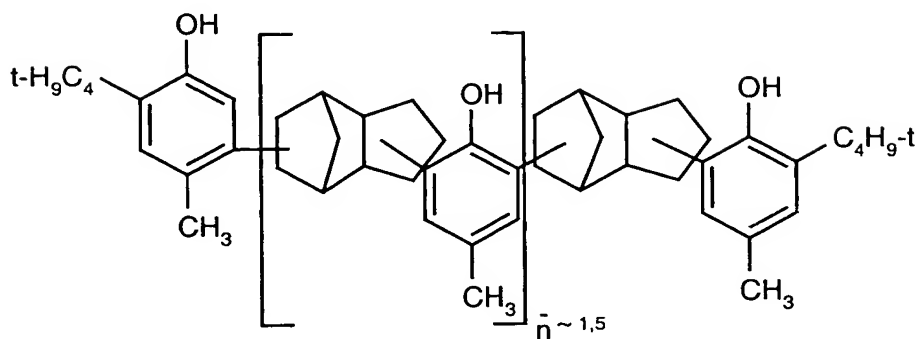




Tabelle 1

| Schicht-<br>aufbau | Blaugrün-<br>kuppler | Iridiummenge<br>[nmol/mol Ag] | Analogbelichtung |      |                  | Laserbelichtung |      | Dichteänderung<br>nach LB-Zeit |           |
|--------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|------|------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----------|
|                    |                      |                               | G1               | G2   | G2/G1-Verhältnis | G2              | G3   |                                |           |
| 101                | BG-1                 | 0                             | 2,1              | 2,75 | 1,31             | 2,01            | 0,83 | +0,02                          | Vergleich |
| 102                | BG-1                 | 20                            | 1,89             | 3,04 | 1,61             | 2,35            | 1,35 | +0,06                          | Vergleich |
| 103                | BG-1                 | 100                           | 1,85             | 3,24 | 1,75             | 3,20            | 2,38 | +0,10                          | Vergleich |
| 104                | BG-1                 | 500                           | 1,76             | 3,39 | 1,93             | 3,48            | 3,00 | +0,20                          | Vergleich |
| 105                | BG-1                 | 1000                          | 1,62             | 3,80 | 2,35             | 3,80            | 3,50 | +0,25                          | Vergleich |
|                    |                      |                               |                  |      |                  |                 |      |                                |           |
| 106                | I-1                  | 0                             | 2,03             | 2,90 | 1,43             | 1,96            | 1,05 | -0,06                          | Vergleich |
| 107                | I-1                  | 20                            | 1,86             | 3,18 | 1,71             | 2,54            | 1,94 | -0,02                          | Erfindung |
| 108                | I-1                  | 100                           | 1,80             | 3,34 | 1,86             | 3,40            | 3,06 | +0,00                          | Erfindung |
| 109                | I-1                  | 500                           | 1,73             | 3,45 | 2,00             | 3,45            | 3,22 | +0,04                          | Erfindung |
| 110                | I-1                  | 1000                          | 1,62             | 3,62 | 2,24             | 3,69            | 3,81 | +0,20                          | Vergleich |
|                    |                      |                               |                  |      |                  |                 |      |                                |           |
| 111                | BG-2                 | 100                           | 1,87             | 3,30 | 1,79             | 3,20            | 2,33 | +0,08                          | Vergleich |
| 112                | BG-2                 | 500                           | 1,77             | 3,41 | 1,95             | 3,46            | 2,98 | +0,13                          | Vergleich |

Für Analogbelichtungen liegt der G1-Sollwert zwischen 1,7 und 1,9. Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, wird dieser Wert nur mit den erfindungsgemäßen Iridiummengen erreicht.

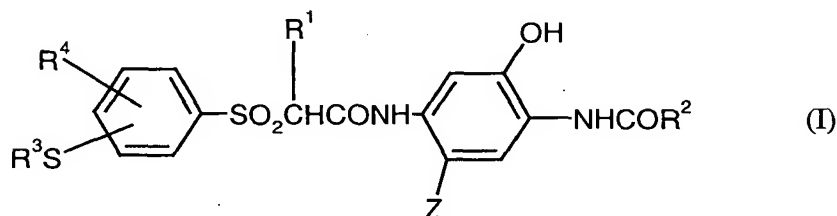
- 5 Das Verhältnis  $G2/G1$ , in Tabelle 1 für die Analogbelichtung aufgeführt, soll für eine gute Detailwiedergabe bei der Kopie von Colornegativ-Filmen Werte zwischen 1,5 bis 2,0 annehmen. Auch diese Anforderung ist laut Tabelle 1 nur mit der erfindungsgemäßen Iridiummenge einzuhalten.
- 10 Ein Vergleich der G2-Werte nach Laserbelichtung mit einer Pixel-Belichtungszeit von 131 ns und nach Analogbelichtung mit einer Flächenbelichtungszeit von 40 ms zeigt das Gradationsschwarzschildverhalten der Versuchsaufbauten. Je kleiner die Differenzen zwischen diesen Werten ausfallen, umso geringer sind die Gradationsunterschiede zwischen Analog- und Laser-Belichtung. Nur bei kleinen Differenzen
- 15 kann das gleiche Kopiermaterial sowohl für Analog- wie auch für Scan-Belichtung eingesetzt werden. Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass die Differenzen mit steigender Iridiummenge abnehmen und mit den erfindungsgemäßen Kupplern sogar ganz beseitigt werden können.
- 20 Bei Laserbelichtung ist ein möglichst hoher Wert für G3 notwendig, damit die Bildqualität nicht durch Überstrahlung beeinträchtigt wird. Überraschenderweise kann der geforderte sehr hohe G3-Wert bei Laserbelichtung nur mit den erfindungsgemäßen Ir-dotierten Emulsionen in Kombination mit den erfindungsgemäßen Bg-Kupplern erreicht werden.
- 25 Besonders deutlich wird die günstige Wechselwirkung der erfindungsgemäßen Kuppler mit der erfindungsgemäßen Iridiumdotierung bei Betrachtung der Latentbildstabilität, in Tabelle 1 „Dichteänderung nach LB-Zeit“ genannt. Nur wenn diese Werte absolut gesehen kleiner als 0,05 Dichteeinheiten liegen, ist die Kurzzeit-
- 30 Latentbildstabilität befriedigend. Bei größeren Werten hängt das Kopierverhalten zu stark davon ab, wieviel Zeit zwischen dem Belichtungsvorgang und der davon

unabhängigen Verarbeitung vergeht. Mit steigender Iridiummenge wird die Dichte-  
änderung nach LB-Zeit größer und nimmt mit den Kupplern nach dem Stand der  
Technik schon bei geringen Iridiummengen zu große Werte an. Nur mit den  
erfindungsgemäßen Kupplern und dem erfindungsgemäßen Iridiummengenbereich  
5 wird eine hervorragende Latentbildstabilität erzielt.

Zusammengefaßt wird G2 und G3 nach Laserbelichtung umso steiler, je höher die  
Iridiummenge der Emulsion ist. Gleichzeitig wird dadurch die Differenz der G1- und  
G2-Werte zwischen Laser- und Analogbelichtung geringer. Diese Vorteile lassen  
10 sich jedoch nur in dem erfindungsgemäßen Iridiummengenbereich zusammen mit  
den erfindungsgemäßen Kupplern nutzen, wodurch man ein Material erhält, dass sich  
hervorragend sowohl zur Analogbelichtung als auch zur Laserbelichtung eignet und  
das sich durch eine sehr gute Kurzzeit-Latentbildstabilität auszeichnet.

Patentansprüche

1. Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen, 20 bis 500 nmol Iridium pro mol Silberhalogenid enthalten und der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R<sup>2</sup> eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

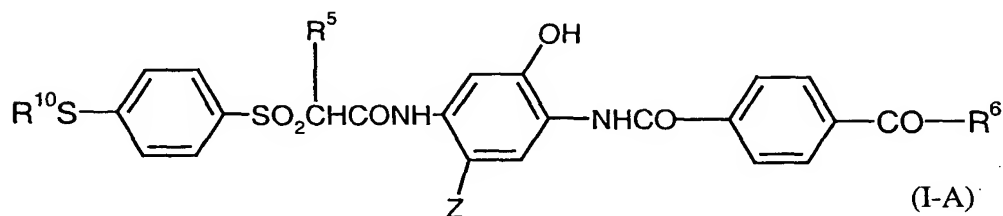
R<sup>3</sup> eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R<sup>4</sup> eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten.

2. Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Colornegativ-Material handelt.

3. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

$\text{R}^5$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

$\text{R}^6$   $\text{OR}^7$  oder  $\text{NR}^8\text{R}^9$ ,

$\text{R}^7$  eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

$\text{R}^8$  eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

$\text{R}^9$  ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

$\text{R}^{10}$  eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen  $R^7$  bis  $R^{10}$  in einem Kupplermolekül 8 bis 18 beträgt.

5

4. Verfahren zur Herstellung eines positiven Aufsichtsbildes von einem Farbnegativ, wobei die Bildinformation auf ein Kopiermaterial aufbelichtet und das Material anschließend seinem Typ entsprechend verarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kopiermaterial nach Anspruch 1 verwendet wird.

10

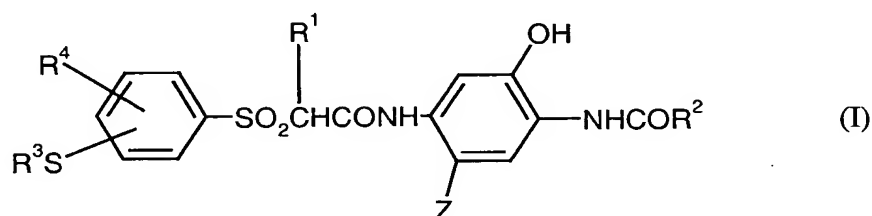
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbnegativ digitalisiert wird und die Belichtung mit einem scannend arbeitenden Kopiergerät durchgeführt wird.

15

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung mit einem analog arbeitenden Kopiergerät durchgeführt wird.

**Farbfotografisches Kopiermaterial****Z u s a m m e n f a s s u n g**

Ein Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenid-emulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen, 20 bis 500 nmol Iridium pro mol Silberhalogenid enthalten und der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

$\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

$\text{R}^2$  eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

$\text{R}^3$  eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R<sup>4</sup> eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylamino-Gruppe oder ein Wasserstoffatom und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

zeichnet sich dadurch aus, dass es gleichermassen hervorragend für analoge und scannende Belichtung geeignet ist und eine sehr gute Latentbildstabilität aufweist.